



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 58037

(13) A

(51) 7 C01B33/26,39/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АЛЮМОСИЛІКАТНОГО МЕЗОПОРИСТОГО СОРБЕНТУ ТИПУ MCM-41 З ВИСОКИМ ВМІСТОМ АЛЮМІНІЮ ТА ВИСОКОВПОРЯДКОВАНОЮ ПРОСТОРОВОЮ СТРУКТУРОЮ

1

2

(21) 2002086427

(22) 01 08 2002

(24) 15 07 2003

(46) 15 07 2003, Бюл. №7, 2003 р.

(72) Сміла Зінаїда Володимирівна, Герда Василь  
Іванович, Гольцов Юрій Геннадійович, Ільїн Воло-  
димир Георгійович(73) ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ  
Л.В. ПИСАРЖЕВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКА-  
ДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ(57) 1 Спосіб одержання алюмосилікатного мезо-  
пористого сорбенту типу MCM-41 з високим  
вмістом алюмінію та високовпорядкованою струк-  
турою, який включає додавання до розчину  
бромиду цетилтриметиламонію (CTMABr) у воді  
розчинів трисилікату натрію та сульфату алюмінію,  
гідротермальну обробку одержаної реакційної  
суміші (РС) при температурі 35-150°C протягом 48-  
72 годин, відфільтровування осаду, промивання  
його водою і висушування на повітрі при кімнатній  
температурі з наступним прожарюванням до утво-рення пористого матеріалу, який відрізняється  
тим, що для досягнення більш високого ступеня  
впорядкованості просторової структури алюмо-  
силікатного мезопористого сорбенту з підвищеним  
вмістом алюмінію до розчину сульфату алюмінію  
додають розбавлений розчин сірчаної кислоти у  
кількості, необхідній для досягнення величини рН  
РС у межах 7-9, а відносну кількість CTMABr у РС  
збільшують2 Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що як  
алюмінієвмісний реагент використовують сульфат  
алюмінію, а як кремнієвмісний реагент – трисилі-  
кат натрію3 Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що  
змішування реагентів проводять у такому мольно-  
му співвідношенні

сульфат алюмінію-	1
бромід цетилтриметиламоній-	3-50
кремнезем-	15-120
дистильована вода-	880-9100

Винахід відноситься до хімічної технології одержання та виготовлення алюмосилікатних мезопористих матеріалів. Такі матеріали можуть знайти застосування як сорбенти, молекулярні сита, каталізatori та носії каталізаторів, матриці для одержання композитів різного функціонального призначення. Алюмосилікатні мезопористі молекулярні сита (ММС) мають більш високу гідротермальну стабільність порівняно з силікатними, крім того, вміст алюмінію та його стан суттєво впливає на поверхневий заряд, кислотні, іонообмінні та адсорбційні властивості ММС і визначає можливість їх використання в практично важливих процесах. Так, для створення кислотно-основних або окислювально-відновлювальних каталізаторів потрібно, щоб атоми алюмінію ізоморфно заміщували атоми кремнію в каркасі та знаходилися в тетраедричному оточенні атомів кисню.

На сьогодні одержано мезопористі сорбенти і ММС на основі різних оксидів з використанням поверхнево-активних речовин (ПАР) як темплатів [1-10]. Для отримання алюмосилікатних мезопори-

стих сорбентів використовують різні вихідні сполуки алюмінію [11-20]. В цих роботах було показано, що при використанні як джерела алюмінію колоїдних розчинів сполук алюмінію (наприклад, Catapal alumina фірми "Vista") утворюються ММС типу MCM-41, які містять переважно не каркасний октаедрично координований алюміній. Одержання ММС типу MCM-41, які містять як каркасний, так і не каркасний алюміній, можливо за умов додавання до реакційної суміші (РС) розчинів, що містять переважно моноядерні сполуки алюмінію (III), зокрема, алюмінату натрію, гідроокису алюмінію, ортофосфату алюмінію, алкоксидів алюмінію. Використання сульфату алюмінію як алюміній місткого реагенту згідно з [11-13] забезпечує введення всього алюмінію у каркас ММС в тетраедричний координації.

У літературі невідомі роботи, в яких були б одержані алюмосилікатні ММС з мольним співвідношенням Si та Al менше за 60 та добре впорядкованою будовою. Найкращі зразки алюмосилікатних ММС за даними рентгенофазового

(13) A

(11) 58037

(19) UA

аналізу (РФА) характеризуються не більш ніж двома рефlekсами на дифрактограмах, причому перший рефлекс є досить широким, що свідчить про низький ступінь впорядкованості каналів мезопор та суттєво обмежує можливість їх використання як сорбентів, катализаторів та носіїв катализаторів, матриць для одержання композитів.

Відомі способи синтезу алюмосилікатних мезопористих сорбентів та ММС включають наступні стадії змішування лужних розчинів ПАР та неорганічних компонентів при інтенсивному перемішуванні, тривале повільне перемішування одержаного РС, гідротермальна обробка (ГТО) РС в автоклаві при температурі від 95 до 175°C протягом тривалого часу (від 12 годин до 6 діб, залежно від складу). Кінцевий твердий продукт відфільтровують, промивають, висушують на повітрі та прожарюють при температурі 400-750°C протягом 1-20 год.

Згадані методи синтезу ММС мають деякі загальні недоліки, зокрема вони не дозволяють одержувати ММС з високим вмістом алюмінію та досконалим просторовим впорядкуванням. Крім того, лужне середовище РС (рН=10-13) обмежує коло органічних сполук, які можуть бути використані як темплати для одержання органо-неорганічних композитів на стадії первинного синтезу при додаванні органічної сполуки до РС перед її ГТО.

Найбільш близьким по технічній суті та досягнутому результату до винаходу, що заявляється, є алюмосилікатні ММС типу MCM-41, синтезовані в [19]. Синтез ПРОТОТИПУ включає такі операції розчинення гідроокису тетраметиламонію (ТМАОН) та бромиду цетилтриметиламонію (СТМАВг) у дистильованій воді при температурі 35°C, з подальшим додаванням до такого розчину аеросилу ("Sigma") та ізопропоксиду алюмінію з наступним інтенсивним перемішуванням протягом 1 год та зістарюванням протягом 20 год при кімнатній температурі, ГТО РС при 150°C протягом 48 год, відфільтровування утвореного осаду та промивання його дистильованою водою, висушування на повітрі при кімнатній температурі, прожарювання при 550°C протягом 8 год. Молярний склад РС  $\text{Si} \times \text{Al} \ 0.25 \ \text{CTMAVg} \ 40\text{H}20$ , де  $x$  лежить у діапазоні від 0.02 до 0.1, рН РС дорівнює 12.8.

Недоліком цього технічного рішення є те, що воно не забезпечує, як свідчать [6, 11-16, 18-19], одержання алюмосилікатного ММС з досконалою просторовою будовою при молярному співвідношенні  $\text{Si} \ \text{Al}$  меншим за 60. Введення алюмінію значно зменшує інтенсивність першого рефлексу (який індексують як (100)) на дифрактограмах та робить його більш широким, порівняно з таким у силікатних ММС типу MCM-41, рефлекс (110) є широким та мало інтенсивним, рефлекси (200) та (210) та інші практично відсутні. Все це свідчить про значне погіршення впорядкованості алюмосилікатних ММС типу MCM-41 при такому методі синтезу. Максимум рефлексу (100) в алюмосилікатних зразках із зростанням вмісту алюмінію зміщується в область великих кутів, міжплощинна відстань  $d_{100}$  зменшується. Згідно з даними адсорбції азоту алюмосилікатні ММС характеризуються високими значеннями питомої поверхні (800-900  $\text{m}^2/\text{g}$ ) та значним повним адсорбційним об'ємом (0.8-1.2  $\text{cm}^3/\text{g}$ ). Об'єм мезопор складає 0.5-0.7  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

Розподілення пор за розмірами є досить широким порівняно з силікатними зразками. Ефективний діаметр мезопор знижується в зростанням вмісту алюмінію і дорівнює 2.5-3 нм.

Завданням, на вирішення якого спрямовано винахід, є розробка способу одержання алюмосилікатного ММС типу MCM-41 з більш досконалою просторовою будовою та високим вмістом алюмінію. У запропонованому способі це досягається зниженням рН РС шляхом додавання розчину кислоти до розчину алюміній вмісткого реагенту (у якості алюміній вмісткого реагенту для забезпечення введення всього алюмінію у каркас ММС використовують сульфат алюмінію), збільшенням відносної кількості ПАР та оптимізацією складу РС.

Застосування розробленого способу дозволило одержати технічний результат, який полягає в удосконаленні просторової будови отриманого сорбенту незалежно від вмісту алюмінію. Запропонований винахід дозволяє одержувати алюмосилікатні ММС типу MCM-41 з молярним співвідношенням атомів  $\text{Si}$  та  $\text{Al}$ , яке можна спрямовано змінювати у діапазоні від 7 до 60 в кінцевому продукті, причому структура таких ММС характеризується, принаймні, чотирма рефlekсами на дифрактограмах при РФА та вузьким розподіленням пор за розмірами. Діаметр мезопор, адсорбційний об'єм та питома площа поверхні близькі до таких у силікатних ММС типу MCM-41 (табл.1 та табл.2). Склад ММС визначається співвідношенням атомів кремнію та алюмінію в вихідній РС.

Запропонований спосіб одержання мезопористого алюмосилікатного сорбенту типу MCM-41 з високим вмістом алюмінію та високою впорядкованою структурою включає наступні операції розчинення СТМАВг у воді, додавання до такого розчину кремнемісткого реагенту (трисилікату натрію), приготування розчину алюмініймісткого реагенту (сульфату алюмінію) та додавання його до РС з наступним інтенсивним перемішуванням РС, ГТО при температурі 35-150°C протягом 48-72 год, відфільтрування утвореного осаду, промивання його дистильованою водою, висушування на повітрі при кімнатній температурі, прожарювання при 550°C протягом 8 год. Новим є те, що, до розчину сульфату алюмінію додають розбавлений розчин сірчаної кислоти у кількості, необхідній для досягнення величини рН РС у межах 7-9, а відносна кількість міцелоутворюючої ПАР у РС збільшують. Змішування реагентів проводять у такому молярному співвідношенні: сульфат алюмінію - 1, СТМАВ - 3-50, кремнезем - 15-120, дистильована вода - 880-9100.

Для характеристики одержуваних згідно винаходу алюмосилікатних ММС проведено визначення вмісту в них алюмінію, використані дані РФА, адсорбційних досліджень та елементного аналізу. Вміст алюмінію визначали комплексонометричним титруванням згідно [21]. Для оцінки ступеню впорядкованості просторової будови ММС використали такі показники дифрактограм (ДРОН-3М,  $\text{CuK}\alpha$ ): величина міжплощинної відстані першого малокутового рефлексу  $d_{100}$ , кількість рефлексів, а також величина  $A/W$ , де  $A$  - інтенсивність в мм (тобто

його висота),  $W$  - півширина в градусах першого рефлексу, яка вимірюється на половині висоти. Адсорбцію метанолу проводили при 20°C на стандартній ваговій установці з кварцовими пружинними вагами Мак-Бена-Бакра. Розподілення пор за розміром розраховували з десорбційної гілки ізотерми ад(де)сорбції метанолу за рівнянням Кельвіна (в наближенні циліндричної форми меніску і нульового граничного кута) з урахуванням товщини адсорбованого шару [22]. Ефективний діаметр пор  $D$  визначали як максимум кривої розподілу пор за розміром. Питому площу поверхні  $S_{\text{БЕТ}}$  одержаних MMC розраховували за методом БЕТ, площа молекули метанолу була прийнята 0,25 нм<sup>2</sup> [23]. Повний об'єм пор  $V_S$  зразка оцінювали з адсорбційної гілки ізотерми при  $p/p_s=0,95$ , а об'єм мезопор  $V_{\text{MES}}$  з діаметрами  $D$  меншими за 15 нм - з адсорбційної гілки при  $p/p_s=0,89$ , припускаючи, що пори заповнені конденсованим рідким адсорбтивом. Товщину стінок  $t$  мезопор оцінювали у припущенні гексагональне пакування каналних мезопор як різницю між відстанню  $a_0$  між центрами пор ( $a_0=2d_{100}/3^{1/2}$ ) та діаметром пор  $D$ .

В запропонованому способі сорбенти одержують з більшим ступенем впорядкованості просторової структури MMC та молярним співвідношенням Si та Al у діапазоні 7-60 (табл. 1). Порівняльний аналіз з прототипом дозволяє зробити висновок про те, що спосіб синтезу, який заявляється, відрізняється від відомого величиною pH PC, що призводить до більш повної конденсації алюмосилікатних аніонів в стінках пор, збільшення відносної кількості міцеліотворюючої ПАР у PC також сприяє утворенню більш досконалої просторової структури каркасу неорганічного сорбенту. На дифрактограмах зразків в прикладах 1-4 спостерігаються 4 рефлекси, що в наближенні ідеальної гексагональної упаковки індексуються (табл. 1) як hkl (100), (110), (200) і (210). Параметри пористої структури зразків (табл. 2), що одержані за прикладами 1-3, 7, 8, також є характерними для MMC типу MCM-41 [1-10]. Зокрема, зразок 2 з найбільшим вмістом алюмінію (Si/Al=7,8) має значні сорбційні ємності по воді (35,6 г на 100 г зразка), циклогексану (53 г/100 г), н-гексану (42 г/100 г), бензолу (53,5 г/100 г).

Дослідження кислотності зразків проводили методом ТПДА та ІЧ-спектроскопії. Попередній нагрів у потоці гелію проводили при 400°C, насичення аміаком - при 100°C. Швидкість нагріву - 26 град/хв, швидкість газу-носія - 60 мл/хв.

Для дослідження кислотних та каталітичних властивостей одержаних зразків були одержані їх водневі форми (Н-форми). Н-форму зразка 2 одержували наступним чином: 5 г зразка, що одержано за прикладом 2, додають до 100 мл 3М розчину хлориду амонію. Перемішують протягом 24 год при кімнатній температурі. Потім зразок фільтрують і проводять ще 2 обробки 3М розчином NH<sub>4</sub>Cl. Зразок, що одержано, відмивають водою до від'ємної реакції на іони Cl<sup>-</sup> та прожарюють при 500°C протягом 6 год.

Спектр термодесорбції аміаку Н-формою зразка 2 свідчить про наявність значної кількості кислотних центрів для зразка водневої форми MMC

типу MCM-41 з високим вмістом алюмінію (Si/Al=7,8) загальна концентрація кислотних центрів становить близько 0,5 ммоль/г. Суттєвою є наявність в зразку, що одержано за прикладом 2 кислотних центрів різної сили, від слабких ( $T_{\text{max}}$  близько 200°C) до відносно сильних ( $T_{\text{max}}$  близько 440°C), що робить такі зразки перспективними для створення різноманітних сполук включення з можливістю реалізації ряду станів капсульованої речовини (у випадку її прямої взаємодії з активними центрами матриці). Наявність значної кількості обмінних центрів в таких MCM-41 дозволяє розглядати і можливість синтезу різноманітних катіонних форм MMC, а на їх основі - сполук включення з капсульованими комплексами перехідних металів, біомолекулами тощо.

Сорбцію глюкозооксидази алюмосилікатним зразком 2 проводили з ацетатного буферу (pH буферу дорівнювало 4). До 0,02 г глюкозооксидази додають 1 мл ацетатного буферу. Перемішують і до одержаного розчину додавали 0,08 г зразка, що одержано за прикладом 1. Сорбцію проводили при температурі 35°C протягом 20 год. Потім зразок послідовно відмивають водою (5 раз), ацетатним буфером і знову водою та сушать. Супернатанти, які залишаються після сорбції зразком глюкозооксидази та відмивки зразка від не сорбованої глюкозооксидази, об'єднують в один розчин і використовують для визначення кількості сорбованої фермента. Кількість сорбованої глюкозооксидази визначали за різницею концентрацій фермента у вихідному розчині ферменту до сорбції та у розчині після сорбції і відмивання. Концентрацію білку в розчині визначали за допомогою Specord UV VIS по поглинанню розчину білку при 36000 см<sup>-1</sup> в 2 см кюветі. Кількість сорбованої глюкозооксидази дорівнює 130 мг/г, що свідчить про перспективність одержаних алюмосилікатних MMC типу MCM-41 з високим вмістом алюмінію для сорбції біомолекул та як носії ферментів при створенні активних елементів біосенсорів.

Вивчення каталітичних властивостей зразків в реакції каталітичного крекінгу продуктів фракційної перегонки нафти (фракція вміщує C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> вуглеводні, температура кипіння яких знаходиться у діапазоні 75-165°C) проводили в атмосфері азоту (швидкість струму азоту 23 мл/хв, тиск 445 кПа, температура в шарі каталізатора 540°C). Було показано, що порівняно з каталізатором на основі Н-форми ZSM-5 у випадку каталізатора на основі Н-форми зразка 2 відбувається зменшення виходу небажаних нормальних C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> алканів та суттєве збільшення виходу ізобутану та ізопентану. Зокрема, селективність по C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> складає 6% для Н-форми зразка 2 та 23% для Н-форми ZSM-5, а сумарна селективність по ізобутану та ізопентану, відповідно, 11% та 6%.

Високий вихід ізоалканів свідчить про перспективність використання синтезованих алюмосилікатних MMC типу MCM-41 при переробці нафти для одержання високооктанових бензинів.

Таким чином синтезовані алюмосилікатні MMC типу MCM-41 з високим вмістом та високворядкованою структурою можуть бути використані як сорбенти, молекулярні сита, каталізатори та носії каталізаторів, матриці для одержання композитів

різного функціонального призначення

Аналіз складу РС аналогів [11-20], прототипу (приклад 1) та прикладів №2-5, що заявляються і є найбільш близькими до прототипу, показує, що тільки по запропонованому способу досягається більш високий ступень впорядкованості просторової будови ММС типу МСМ-41

Таким чином, технічне рішення, що заявляється, відповідає критерію винаходу "новизна". Аналіз відомих способів синтезу сорбентів показує, що в жодному з них не застосовували подібний склад РС з величиною рН РС у діапазоні 7-9. Оскільки залежність відрізняючих ознак і одержаного результату з літератури невідома, то можна зробити висновок про творчий характер заявленого технічного рішення, тобто про відповідність його критерію "винахідницький рівень".

Суть винаходу пояснюється наступними прикладами

#### Приклад 1 (ПРОТОТИП)

До 3 65г розчину ТМАОН (25% розчин у воді,  $\rho=1.016\text{г/см}^3$ ) додають 33 30г  $\text{H}_2\text{O}$  та 4 55г СТМАВг. Одержану суміш перемішують при температурі 35°C до повного розчинення компонентів та додають 3г аеросилу А300 та 1 02г  $\text{Al}[\text{OHC}(\text{CH}_3)_2]_3$ . Одержану РС інтенсивно перемішують протягом 1год та зістарюють 20год при кімнатній температурі. Потім переносять в автоклав з тефлоновим вкладником. Молярний склад РС:  $20\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CTMABr} \cdot 4\text{TMAOH} \cdot 800\text{H}_2\text{O}$ . ГТО проводять при температурі 150°C протягом 48год. Продукт відмивають 10-кратною декантацією водою, відфільтровують, сушать на повітрі при кімнатній температурі і прожарюють у фарфорових тиглях при температурі 550°C протягом 8год.

За даними елементного аналізу співвідношення атомів кремнію і алюмінію в прожарених зразку складало 9 8, що близько до такого співвідношення в РС.

#### Приклад 2

До розчину 1 13г СТМАВг в 3 13г  $\text{H}_2\text{O}$  додають 3 46г трисилікату натрію (17% розчин  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  у воді,  $\rho = 1.22\text{г/см}^3$ ). Одержану суміш перемішують протягом 5хв. Готують розчин 0 30г сульфату алюмінію  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , 0 54г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3 6М водний розчин), 0 8г  $\text{H}_2\text{O}$ . Додають отриманий розчин до РС (рН=8), яку інтенсивно перемішують протягом 30хв і переносять в автоклав з тефлоновим вкладником. Молярний склад РС:  $16\text{2SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{4Na}_2\text{O} \cdot 6\text{9CTMABr} \cdot 886\text{H}_2\text{O}$ . ГТО проводять при температурі 150°C протягом 48год. Продукт відмивають 10-кратною декантацією водою, відфільтровують, сушать на повітрі при кімнатній температурі і прожарюють у фарфорових тиглях при температурі 550°C протягом 8год.

За даними елементного аналізу співвідношення атомів кремнію і алюмінію в прожарених зразку складало 7 8, що близько до такого співвідношення в РС.

#### Приклад 3

До розчину 1 13г СТМАВг в 6 26г  $\text{H}_2\text{O}$  додають 3 46г трисилікату натрію (17% розчин  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  у воді,  $\rho=1.22\text{г/см}^3$ ). Одержану суміш перемішують протягом 5хв. Готують розчин 0 042г

сульфату алюмінію  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , 0 54г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3 6М водний розчин), 0 8г  $\text{H}_2\text{O}$ . Додають отриманий розчин до РС (рН=9), яку інтенсивно перемішують протягом 30хв. А потім переносять в автоклав з тефлоновим вкладником. Молярний склад РС:  $116\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{Na}_2\text{O} \cdot 49\text{CTMABr} \cdot 9101\text{H}_2\text{O}$ . ГТО проводять при температурі 150°C протягом 48год. Продукт відмивають 10-кратною декантацією водою, відфільтровують, сушать на повітрі при кімнатній температурі і прожарюють у фарфорових тиглях при температурі 550°C протягом 8год.

За даними елементного аналізу співвідношення атомів кремнію і алюмінію в прожарених зразку складало 5 6, що близько до такого співвідношення в РС.

#### Приклад 4

Синтез проводять за прикладом 2, але в РС додають 0 143г сульфату алюмінію  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Склад РС:  $34\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{4Na}_2\text{O} \cdot 14\text{5CTMABr} \cdot 932\text{H}_2\text{O}$ .

За даними елементного аналізу співвідношення атомів кремнію і алюмінію в прожарених зразку складало 15 7, що близько до такого співвідношення в РС.

#### Приклад 5

До розчину 2 26г СТМАВг в 6 26г  $\text{H}_2\text{O}$  додають 3 46г трисилікату натрію (17% розчин  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  у воді,  $\rho = 1.22\text{г/см}^3$ ). Одержану суміш перемішують протягом 5 хв. Готують розчин 0 30 г сульфату алюмінію  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , 0 54г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3 6М водний розчин), 0 8г  $\text{H}_2\text{O}$ . Додають отриманий розчин до РС (рН=8), яку інтенсивно перемішують протягом 30хв і переносять в автоклав з тефлоновим вкладником. Молярний склад РС:  $16\text{2SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{4Na}_2\text{O} \cdot 13\text{8CTMABr} \cdot 1274\text{H}_2\text{O}$ . ГТО проводять при температурі 150°C протягом 48 год. Продукт відмивають 10-кратною декантацією водою, відфільтровують, сушать на повітрі при кімнатній температурі і прожарюють у фарфорових тиглях при температурі 550°C протягом 8 год.

#### Приклад 6

До розчину 0 56г СТМАВг в 1 56г  $\text{H}_2\text{O}$  додають 3 46г трисилікату натрію (17% розчин  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  у воді,  $\rho=1.22\text{г/см}^3$ ). Одержану суміш перемішують протягом 5хв. Готують розчин 0 30г сульфату алюмінію  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , 0 54г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3 6М водний розчин), 0 8г  $\text{H}_2\text{O}$ . Додають отриманий розчин до РС (рН=8), яку інтенсивно перемішують протягом 30хв і переносять в автоклав з тефлоновим вкладником. Молярний склад РС:  $16\text{2SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{4Na}_2\text{O} \cdot 3\text{4CTMABr} \cdot 693\text{H}_2\text{O}$ . ГТО проводять при температурі 150°C протягом 48год. Продукт відмивають 10-кратною декантацією водою, відфільтровують, сушать на повітрі при кімнатній температурі і прожарюють у фарфорових тиглях при температурі 550°C протягом 8год.

#### Приклад 7

До розчину 1 13г СТМАВг в 3 13г  $\text{H}_2\text{O}$  додають 3 46г трисилікату натрію (17% розчин  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  у воді,  $\rho=1.22\text{г/см}^3$ ). Одержану суміш перемішують протягом 5хв. Готують розчин 0 30г сульфату алюмінію  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , 0 8г  $\text{H}_2\text{O}$ . Додають отриманий розчин до РС (рН=11 5), яку

інтенсивно перемішують протягом 30хв і переносять в автоклав з тефлоновим вкладником Молярний склад РС 16 2SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 4Na<sub>2</sub>O 6 9CTMABr 886H<sub>2</sub>O ГТО проводять при температурі 150°C протягом 48год Продукт відмивають 10-кратною декантациєю водою, відфільтровують, сушать на повітрі при кімнатній температурі і прожарюють у фарфорових тиглях при температурі 550°C протягом 8год

#### Приклад 8

До розчину 2 26г СТМАВr в 6 26г H<sub>2</sub>O додають 3 46г трисилікату натрію (17% розчин Na<sub>2</sub>O • 3SiO<sub>2</sub> у воді, ρ = 1 22г/см<sup>3</sup>) Одержану суміш перемішують протягом 5хв Готують розчин 0 30г сульфату алюмінію Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> • 18H<sub>2</sub>O, 0 54г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 6М водний розчин), 4 8г H<sub>2</sub>O Додають отриманий розчин до РС (pH=8), яку інтенсивно перемішують протягом 30хв і переносять в автоклав з тефлоновим вкладником, Молярний склад

РС 16 2SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 4Na<sub>2</sub>O 13 8CTMABr 1767H<sub>2</sub>O ГТО проводять при температурі 150°C протягом 48год Продукт відмивають 10-кратною декантациєю водою, відфільтровують, сушать на повітрі при кімнатній температурі і прожарюють у фарфорових тиглях при температурі 550°C протягом 8год

#### Приклад 9

РС готували відповідно з прикладом 4, але ГТО проводили при температурі 35°C протягом 72год

#### Приклад 10

РС готували відповідно з прикладом 2, але ГТО проводили при температурі 82°C протягом 72 год

#### Приклад 11

РС готували відповідно з прикладом 3, але ГТО проводили при температурі 82°C протягом 72год

Таблиця 1

Склад реакційних сумішей, умови ГТО та параметри РФА алюмосилкатних ММС типу МСМ-41 з різним вмістом алюмінію

№ прикладу	Склад реакційної суміші	Si Al у зразках	pH	Умови ГТО		Параметри РФА			
				Температура, °C	Час, год	hkl	2θ, град	d <sub>0</sub> , нм	ΔW
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 (Прото-тип)	20 SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5CTMABr 4ТМАОН 800H <sub>2</sub> O	9 8	12 8	150	48	-	2 40	3 68	15/0 75=20
2	16 2 SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 4Na <sub>2</sub> O 6 9CTMABr 886H <sub>2</sub> O	7 8	8	150	48	100 110 200 210	2 24 3 88 4 33 6 78	3 94 2 28 2 04 1 30	53 5/0 25=214
3	116 SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 38Na <sub>2</sub> O 9CTMABr 9101H <sub>2</sub> O	56	9	150	48	100 110 200 210	2 27 3 92 4 5 5 94	3 89 2 25 1 96 1 49	26 6/0 225=118
4	34 SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 11 4Na <sub>2</sub> O 14 5CTMABr 932H <sub>2</sub> O	15 7	8	150	48	100 110 200 210	2 05 3 62 4 08 5 50	4 31 2 44 2 16 1 61	70/0 375=187
5	16 2 SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 4Na <sub>2</sub> O 13 8CTMABr 1274H <sub>2</sub> O	7 8	8	150	48	100 110 200 210	2 25 4 06 4 65 5 95	3 92 2 18 1 90 1 49	71/0 25=284
6	16 2 SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 4Na <sub>2</sub> O 3 4CTMABr 693H <sub>2</sub> O	7 8	8	150	48	-	2 25	3 92	16 5/0 75=22
7	16 2 SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 4Na <sub>2</sub> O 6 9CTMABr 886H <sub>2</sub> O	7 8	11 5	150	48	-	-	-	-
8	16 2 SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 4Na <sub>2</sub> O 13 8CTMABr 1767H <sub>2</sub> O	7 8	8	150	48	100 110	2 06 3 58	4 29 2 47	69/0 604=14 2
9	34 SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 11 4Na <sub>2</sub> O 14 5CTMABr 932H <sub>2</sub> O	15 7	8	35	72	100 110	2 24 4,05	3 94 2 18	65/0 71=91 5

Склад реакційних сумішей, умови ГТО та параметри РФА алюмосилкатних ММС типу МСМ-41 з різним вмістом алюмінію

10	16 2 SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 4 Na <sub>2</sub> O 6 9 CTMABr 886 H <sub>2</sub> O	7 8	8	82	78	100 110 200	2 25 4 06 4 65	3 92 2 18 1 90	42 3/0 5=84 6
11	116 SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 38 Na <sub>2</sub> O 49 CTMABr 9101 H <sub>2</sub> O	56	9	82	72	100 110 200 210	2 13 3 75 4 25 5 60	4 16 2 36 2 79 1 58	58 8/0 5=117 6

Таблиця 2

Текстурні параметри зразків, що одержані за прикладами 1-4,8,9

№ прикладу	d <sub>100</sub> , нм	D, нм	t, нм	V <sub>MES</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>s</sub> , см <sup>3</sup> /г	S <sub>БЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г
1	3 7	3 2	1 1	0 50	0 64	600
2	3 9	3 4	1 1	0 58	0 63	662
3	3 9	3 4	1 1	1 00	1 43	943
4	4 3	3 9	1 1	0 40	0 51	417
8	4 3	3 9	1 1	0 61	0 67	700
9	3 9	3 3	1 2	0 46	0 50	714

#### Джерела інформації

- 1 Пат. США №5057296 кл. МПК<sup>6</sup> C01B35/12 опубл. в Бюл. №3 за 1991р.
- 2 Пат. США №5098684 кл. МПК<sup>6</sup> C01B33/34 опубл. в Бюл. №3 за 1992р.
- 3 Пат. США №5102643 кл. МПК<sup>6</sup> C01B33/34 опубл. в Бюл. №4 за 1992р.
- 4 С.Т. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature, 1992, V. 359, N 6397, P 710-712.
- 5 Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesia, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, Nature, 1994, V. 368, N 6469, P 317-321.
- 6 J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc., 1992, V. 114, N27, P. 10834-10843.
- 7 A. Corma, Chem. Rev. 1997, V 97, №6, P 2373-2419.
- 8 S. Biz, R. Occelli, Catal. Rev. - Sci. Eng., 1998, V. 40, N 3, P 329-407.
- 9 А.С. Коваленко, В.Г. Ильин, А.П. Филиппов, Теорет. и эксперим. химия, 1997, Т. 33, N 5, С 322-337.
- 10 A. Corma, V. Fomes, M.T. Navarro, J. Perez-Pariente, J. Catal., 1994, V. 148, P 569-574.
- 11 Z. Luan, C.-F. Cheng, H. He, J. Klinowski, J. Phys. Chem., 1995, V. 99, N 3, P. 10590-10593.
- 12 Z. Luan, C.-F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, J. Phys. Chem., 1995, V. 99, N 3, P 1018-1024.

nowski, J. Phys. Chem. 1995, V. 99, N 3, P 1018-1024.

13 Z. Luan, H. He, C.-F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1995, V. 91, N17, P 2955-2959.

14 M.L. Occelli, S. Biz, A. Auroux, G.J. Ray, Microporous and Mesoporous Materials, 1998, V. 26, P 193-213.

15 H.H.P. Yiu, D.R. Broun, Catal. Lett., 1998, V. 56, P 57-64.

16 M. Hunger, U. Schenk, M. Breuninger, R. Glaser, J. Weitkamp, Microporous and Mesoporous Materials, 1999, V. 27, P 261-271.

17 C. Perego, S. Amanli, A. Carati, C. Flego, G. Pazzuconi, C. Rizzo, G. Bellussi, Microporous and Mesoporous Materials, 1999, V. 27, P 345-354.

18 S. Biz, M.G. White, J. Phys. Chem. B, 1999, V. 103, N 40, P 8432-8442.

19 R. Mokaya, J. Phys. Chem. B, 2000, V. 104, N 34, P 8279-8286 - ПРОТОТИП.

20 D. Trong On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, Appl. Catal., 2001, V. 222, P 299-357.

21 М.М. Сочеванова Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексометрии, - М. Наука, 1969 -158с.

22 С. Грег, К. Синг. Адсорбция, удельная поверхность, пористость, - М. Мир, 1970 -408с.

23 Кельцев Основы адсорбционной техники - М. Изд. «Химия», 1976 - 512с.